# Ueber Derivate

des

# Methyl- und Aethyl-Diphenylamins

und des

# α-Dinaphtylamins.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

**Heinrich A. Kempte**

aus Crimmitschau, Kgr. Sachsen.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Nachfolgende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium unter der Leitung des Herrn Professors Dr. Otto Fischer während des Winter-Semesters 1888/89 und Sommer-Semesters 1889 ausgeführt.

Es drängt mich, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, auch an dieser Stelle für die vielfache freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

---

Im Jahre 1864 entdeckte A. W. Hofmann das Diphenylamin neben anderen Substanzen bei der Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation des Rosanilins, des Phenyl- und des Tolylblaus und später auch des Leukanilins und des Melanilins. Auf diesem Wege erhielt man das in verschiedener Hinsicht so interessante Diphenylamin in zu geringer Menge und auf zu umständliche Weise.

Es nimmt daher nicht Wunder, dass zahlreiche Versuche unternommen wurden, dieses Diphenylamin auf einfachere Weise in grösserer Menge darzustellen.

In dieser Absicht liess daher Lauth Monobrombenzin auf Anilin, und essigsaures Phenyl auf Anilin einwirken, jedoch ohne das gewünschte Resultat zu erhalten.

Drei französische Chemiker, G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut (Ann. 140. 344), hatten bereits 1860 beim Erhitzen gewisser Rosanilinsalze mit Anilin unter Ammoniakabspaltung ein tertiäres Amin erhalten. Hierdurch angeregt, versuchten sie durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin Diphenylamin zu erhalten, und ihre Vermuthung bestätigte sich vollkommen. Nach dieser Methode geschieht noch heute die Darstellung des Diphenylamins. Im Autoklaven geht bei 220—230° die Einwirkung des Anilins auf salzsaures Anilin mit solcher Leichtigkeit vor sich, dass man im Stande ist, das Diphenylamin mit gutem Erfolg fabrikmässig zu billigem Preise herzustellen.

Es dient zur Fabrikation verschiedener Farbstoffe, wie Aurantia, Diphenylaminblau, Diphenylaminorange u. a. m.

Da dieses Diphenylamin nun so leicht zu erhalten war, wurden bald hintereinander eine ganze Anzahl Derivate dargestellt, von denen ich hier nur das Methyl- und das Aethyldiphenylamin einer genaueren Betrachtung unterziehen will.

Als ersten Entdecker des Methyldiphenylamins hat man wohl zweifellos Ch. Bardy anzusehen (B. Ber. 3. 838, Zeitschr. f. Ch. 1871. 649). Derselbe veröffentlicht in einem englischen Patent vom 9. Febr. 1870 die Darstellung des Methyldiphenylamins aus Diphenylamin und Jodmethyl oder aus salzsaurem Diphenylamin und Methylalkohol im Autoklaven, letztere eine Darstellungsweise, welche in der Technik noch jetzt benutzt wird.

Bardy erhitzt das so erhaltene Methyldiphenylamin mit Arsensäure, chlorsaurem Kali, Chlorkohlenstoff, Pikrinsäure, Eisenchlorid, oder mit Metallnitraten und erhält violette oder blaue Farbstoffe. Wird Methyldiphenylamin mit 1,5 Thl. Jod und 2 Thl. chlorsaurem Kali erst auf 60°, dann auf 100—120° erhitzt, so entsteht ein braunes Produkt von intensivem Färbevermögen. Man erhitzt diese Schmelze nochmals mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff und erhält so Methyldiphenylaminblau, dessen Sulfosäuren als blaue Farbstoffe Verwendung fanden.

Im Jahre 1871 veröffentlichten Girard und Vogt (I. pr. Ch. 4. 289) eine neue Darstellungsweise des Methyldiphenylamins; sie gewinnen es durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylanilin; auch diese Methode hat in der Technik Anwendung gefunden.

Zunächst stellt Graebe (B. 7. 49 — Ann. 174. 181) Versuche über die Eigenschaften des Methyldiphenylamins an. Er findet es viel weniger beständig als das Diphenylamin; beim Durchleiten durch eine glühende Röhre be-

obachtet er an Zersetzungsprodukten zum wesentlichen Benzol, Anilin, Cyanphenyl, Diphenylamin, Carbazol, Wasserstoff, Grubengas und Stickstoff.

Gnehm (B. 8. 1043) erhitzt Methyldiphenylamin mit conc. Salzsäure im Rohr und findet, dass eine Spaltung in Diphenylamin und Chlormethyl eintritt.

Noch folgen sich rasch hintereinander zwei Patente; zunächst Lembach und Schleicher (D. R.-P. 14945 v. 21. August 1880) (B. 14. 2317) stellen grüne, violette und rothe Farbstoffe bei Gegenwart von oxydirenden Metallsalzen dar. 1 Mol. Nitrobenzylchlorid, 1 Mol. Diphenylamin oder Methyldiphenylamin werden mit 1 Mol. Eisenchlorid auf 150—160° erhitzt. Der aus der Schmelze gewonnene unlösliche Chromophor wird mit rauchender Schwefelsäure in eine lösliche Sulfosäure verwandelt, dessen Natriumsalz in saurem Bade Wolle und Seide färbt; wurde Diphenylamin verwendet so ist die Farbe rein blau, Methyldiphenylamin dagegen giebt ein Blauroth.

Espenschied (Ber. 14. 1733) nimmt am 28. Dezbr. 1880 ein Patent (D. R.-P. 14621) auf die Darstellung eines grünstichig blauen Farbstoffs für Wolle und Seide, den er erhält, wenn er Methyldiphenylamin mit Trichlormethylsulfochlorid und Kochsalz auf 110° erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff wird erst in eine lösliche Sulfosäure verwandelt. Espenschied stellt auch Aethyl- und Amyldiphenylamin dar und fabrizirt aus diesen grüne in Alkohol lösliche Farbstoffe.

Beim Erhitzen des Methyldiphenylamins mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink ist von Bernthsen ein Acridin gewonnen worden, das sich, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch eine starke gelbgrüne Fluorescenz auszeichnet.

Beilstein endlich giebt an, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin ein Dimethyldiphenylazobenzol

$N . CH_3 . C_6H_5 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . N . CH_3 . C_6H_5$
entsteht. Ich erwähne dies deshalb hervorhebend, weil ich beim Behandeln von Methyl- resp. Aethyldiphenylamin mit nascirender salpetriger Säure ein Paranitrosomethyldiphenylamin erhielt. Dieses sowie dessen Reduktionsprodukt, das Paraamidomethyldiphenylamin und das Paraamidoaethyldiphenylamin und einige ihrer Derivate werde ich im experimentellen Theil meiner Arbeit genauer beschreiben.

An dieser Stelle will ich noch kurz die physikalischen Eigenschaften des Methyl- und Aethyldiphenylamins erwähnen. Beide sind im reinen Zustand farblose Oele, die sich an Luft und Licht bald dunkel färben. Ihre Siedepunkte liegen bei 282° resp. 295—297°. Beide Basen bilden wohl Salze, doch sind dieselben so unbeständig, dass sie bereits durch Wasser zerlegt werden.

Schliesslich bin ich noch zur Gewinnung einiger Substanzen vom Para-nitroso-α-Dinaphtylamin und vom Paraamido-α-Dinaphtylamin ausgegangen. Ich greife hier auf das α-Dinaphtylamin zurück. Dasselbe wurde zuerst von Girard und Vogt (Bull. soc. chim. XVIII 2. 67) nach der gewöhnlichen Methode: Erhitzen der primären Base mit deren salzsaurem Salz, dargestellt.

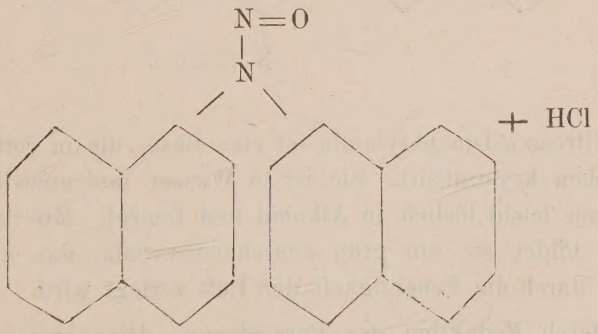
Im Jahre 1877 versuchte Landshoff (Ber. 11. 639) ein Methyl-α-Dinaphtylamin durch Einleiten von Chlormethyl in α-Naphtylamin darzustellen, erhielt aber statt dessen ebenfalls α-Dinaphtylamin. Weitere Entstehungsarten gab Calm (B. 15. 616). Er erhitzt 10 Thl. α-Naphtol, 3 Thl. trocknes Natriumacetat und 8 Thl. Chlorammonium 8 h lang auf 280°, Benz (B. 16. 14) erhitzt α-Naphtylamin mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° oder α-Naphtylamin mit α-Naphtol und Chlorcalcium auf 260°. Bei allen drei letzten Methoden lässt die Ausbeute zu wünschen übrig.

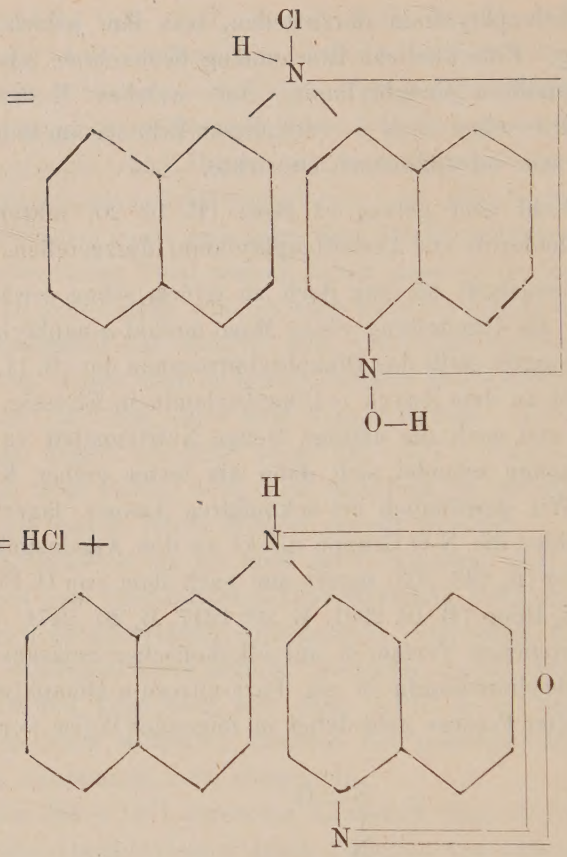
Landshoff (B. 11. 640) versuchte durch mehrstündiges Kochen des α-Dinaphtylamins mit Essigsäureanhydrit ein

Acetyldinaphtylamin darzustellen, was ihm jedoch nicht gelang. Eine ähnliche Erscheinung beobachtete ich beim Para-amido-α-Dinaphtylamin, auf welches Essigsäureanhydrit selbst nach 6—8stündigem Erhitzen im Rohr auf 200° sehr unvollkommen einwirkte.

Wohl aber gelang es Benz (B. 16. 20) mittels des Acetylchlorids ein Acetodinaphtylamin darzustellen.

Landshoff, um nun doch zu seinem schon erwähnten Ziele, die Darstellung eines Mono-methyl-α-naphtylamins zu gelangen, stellt das Dinaphtylnitrosamin dar (B. 11. 641). Er löst zu dem Zweck α-Dinaphtylamin in Eisessig, setzt nach und nach die nöthige Menge Natriumnitrit zu; das Nitrosamin scheidet sich dann als fester gelber Körper ab. Wie gewöhnlich bei sekundären Aminen, lagert sich auch hier die N-O Gruppe direkt an den Amidostickstoff. Wacker (A. 243. 303) lagert nun nach dem von O. Fischer und E. Hepp (B. 19. 2991. B. 20. 1247. B. 20. 2471) näher beschriebenen Verfahren mit alkoholischer Salzsäure das Dinaphtylnitrosamin in ein Para-nitroso-α-Dinaphtylamin um. Der Prozess geht dabei in folgender Weise vor sich:






Nitroso-α-Dinaphtylamin ist eine Base, die in rothen Blättchen krystallisirt. Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Benzol. Mit Salzsäure bildet sie ein grün aussehendes Salz, das aber schon durch die Feuchtigkeit der Luft zerlegt wird.

Durch Reduktion des Para-nitroso-α-Dinaphtylamins erhielt Wacker (Ann. 243. 303) das Para-amido-α-Dinaphtylamin. Im reinen Zustande krystallisirt diese Base in wachsgelben kleinen Krystallen. In Salzsäure löst sie

sich nicht, wohl aber lässt sich aus der ätherischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure ein Chlorhydrat gewinnen.

Das aus ihr gewonnene Benziliden-p-amido-$\alpha$-Dinaphtylamin, sowie die durch Condensation mit Anilin aus dem Nitroso-$\alpha$-Dinaphtylamin erhaltenen Farbstoffe, werde ich am Schlusse dieser Abhandlung genauer erwähnen.

# Experimenteller Theil.

## I.

### Derivate des Methyldiphenylamins.

#### Methylparanitroso-Diphenylamin.

Wie auf alle tertiären Amine wirkt auch auf das Methyldiphenylamin salpetrige Säure unter Bildung eines Nitrosokörpers ein.

Zur Darstellung wurde die folgende Methode als günstig gefunden. Man löst 1 Molecül Methyldiphenylamin in etwa der 10fachen Menge Alkohol, setzt ein Molecül Amylnitrit zu und giebt unter Abkühlen 2 bis 3 Mol. Salzsäure, die vorher mit Alkohol verdünnt und abgekühlt ist, unter Umschütteln zu. Man lässt an einem kühlen Orte stehen, bis sich die Lösung dunkelgrün gefärbt hat, woran man das Ende der Reaktion erkennt. Je nach Umständen ist dies nach 1—3 Tagen geschehen.

Statt des Amylnitrits wurde auch Natriumnitrit verwendet; es konnte jedoch damit keine so gute Ausbeute erzielt werden.

Die ganze Masse wird nun in Wasser gegossen, die Nitrosobase, dessen Salz sich schon beim Zusatz von Wasser theilweise zerlegte, vollends mit Ammoniak frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, abgedampft und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation stehen gelassen. Erst nach Monaten zeigten sich kleine Krystalle, die jedoch von der anhängenden Schmiere nicht genügend

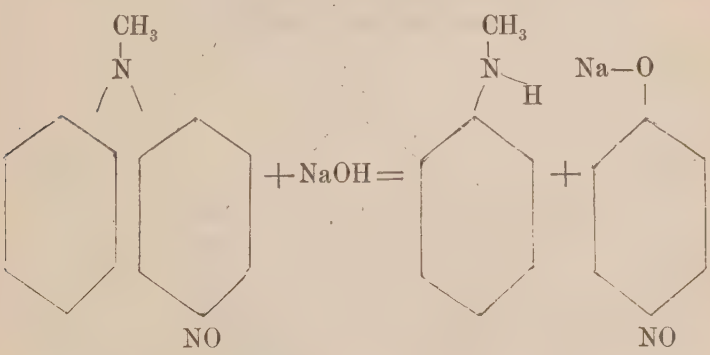
befreit werden konnten, sodass es mir nicht möglich war, diese Substanz zu analysiren.

Die freie Base zeigt in diesem Zustande einen schönen violetten Reflex; sie lösst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Das Para-nitrosomethyldiphenylamin hat schwach basische Eigenschaften und es werden die in alkoholischer Lösung existirenden Salze der Mineralsäuren bei Zusatz von Wasser schon zerlegt.

### Spaltungsprodukte.

Beim Kochen des Nitrosomethyldiphenylamins mit wässriger Natronlauge wird es zersetzt. Mit Wasserdampf destillirt, geht zunächst Monomethylanilin über, dessen Identität durch Geruch, Löslichkeit seines schwefelsauren Salzes in Aether und die ihm charakteristische Nitrosoreaktion (violette Färbung in saurer und blaue Färbung in alkalischer Lösung) festgestellt wurde.

Im Destillationsrückstand blieb das vermuthete Paranitrosophenolnatrium zurück, welches durch die Farbe seiner wässrigen alkalischen und ätherischen Lösung erkannt wurde. Die Spaltung ist dabei im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:




Da das erhaltene Nitrosophenol das Para-nitrosophenol war, folgt hieraus, dass die Nitrosogruppe im

Nitrosodiphenylamin sich ebenfalls in der Parastellung befinden muss.

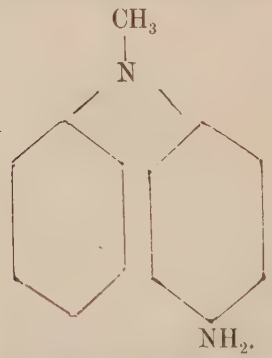
### Bildung von Azophenin.

O. Fischer und E. Hepp (B. 20. 2479) erhielten das Azophenin aus dem Paranitrosodiphenylamin. Analog entsteht es auch aus dem Paranitrosomethyldiphenylamin.

1 gr. letzterer Base, 1 gr. trockenes salzsaures Anilin und 4—5 gr. Anilin wurden mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt; dabei geht die Farbe nach und nach in ein blaues Violett über. Die Masse wurde dann mit Wasser gekocht, um das Anilin zu vertreiben, und dann solange mit verdünntem Alkohol ausgelaugt, bis fast aller blauer Farbstoff, bestehend aus Idulinen, weg war. Der Rückstand wurde mit Xylol aufgenommen und krystallisiren gelassen. Es schieden sich braune glänzende sehr kleine Nadeln ab, deren Schmelzpunkt ich bei 239° fand. Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist eine sehr schlechte. Nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt, den Fischer und Hepp vom Azophenin zu 240° angeben, ist die Identität mit diesem Körper sicher festgestellt.

### Reduktionsprodukt.

**Paraamidomethyldiphenylamin.**




Die Reduktion des Nitrosomethyldiphenylamins wurde in

allen Fällen in alkoholischer Lösung vorgenommen, und zwar darf, um ein Verharzen zu vermeiden, der Alkohol nicht zu verdünnt sein. Es wurde mit Vortheil das Reaktionsgemisch direkt zur Reduktion verwendet, in welchem der Nitrosokörper gebildet worden ist. Die Reduktion wurde auf dreierlei Weise vorgenommen.

**1) Mit Zink und Salzsäure.**

Man setzt alkoholische Salzsäure und nach und nach Zinkstaub zu und schüttelt dabei um; zuletzt ist Erwärmen nöthig, bis die grüne Färbung einer fast rothbraunen gewichen ist. Man destillirt einen Theil des Alkohols ab, filtrirt und kann bei nunmehrigem Zusatz von Schwefelsäure das Sulfat der Base in weissen Nadeln (neben Zinksulfat) krystallisirt erhalten. Theilweise Verharzung ist bei dieser Methode fast unvermeidlich, sie ist am wenigsten empfehlenswerth.

**2) Reduktion mit Schwefelammonium.**

In die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers wurde unter guter Eiskühlung Ammoniak in grossem Ueberschuss und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelammonium reduzirt im statu nascendi sehr rasch, und die Lösung färbt sich bald gelbroth. Zur Reinigung und Gewinnung der Base wurde nun folgendes Verfahren eingeschlagen; die alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich die Base abscheidet. Dann wurde Salzsäure zugesetzt, bis die Lösung gerade sauer reagirte, und nun die rückständigen Harze mit Aether oder Ligroin ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde nun wieder mit Ammoniak versetzt, gleichzeitig aber etwas Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die freie Amidobase an der Oxydation und dem damit verbundenen Dunkel- resp. Blaufärben zu verhindern. Die freie Base wird nun mit

Aether ausgeschüttelt, diese Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether verdampft und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt. Bei 200 mm Quecksilbersäule geht das Paraamidomethyldiphenylamin bei etwa 300° über. Es lässt sich auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destilliren, doch muss man dabei das Thermometer entfernen.

### 3) Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak.

Diese Methode erweist sich als die rationellste. Man leitet wieder unter guter Abkühlung Ammoniak in das Reaktionsgemisch des Nitrosokörpers und setzt dann unter öfterem Umschütteln nach und nach Zinkstaub zu. Die grüne Lösung färbt sich erst rothviolett, dann violett schliesslich wird sie braun, und dann ist die Reduktion beendet. Man filtrirt, destillirt den meisten Alkohol ab, giesst in Wasser, schüttelt mit Aether aus, und fractionirt nach dem Trocknen.

Das Para-amidomethyldiphenylamin ist ein schwach braun gefärbtes durchsichtiges dickflüssiges Oel von eigenartigem Geruch, das selbst bei — 15° nicht erstarrt. In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich. An Licht und Luft färbt es sich bald dunkler, oftmals bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff zu schönen blauen Farbstoffen.

Da die Base wegen der hohen Temperatur, bei der sie siedet einerseits, und der gewonnenen verhältnissmässig geringen Menge andererseits nicht genau genug fractionirt werden konnte, konnten die Analysen keine genau übereinstimmenden Resultate liefern. Ich verwandte daher zu diesem Zweck das wohlkrystallisirte Acetyl-para-amidomethyldiphenylamin, das oxalsaure und das schwefelsaure Salz der Base.

1) Elementaranalyse des Acetokörpers.

0,1562 gr. Substanz gaben 0,4306 gr. $CO_2$
und 0,0960 gr. $H_2O$
0,0875 gr. Substanz gaben 9,0 ccm Stickstoff
bei 749 mm und 14° C.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 75,00 % C | 75,15 % |
| 6,67 % H | 6,8 % |
| 11,66 % N | 11,88 % |
| 6,67 % O | |
| 100,00. | |

2) Oxalsaures Para-amidomethyldiphenylamin

erhält man beim Versetzen einer ätherischen Lösung freier Base mit $^1/_4$ des Gewichts wasserfreier in Aether gelöster Oxalsäure. Es ist ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, das bei 165° schmilzt und schon unter dem Einfluss feuchter Luft wieder in Base und Säure zerfällt. In Alkohol löst es sich leicht auf.

Elementaranalyse.

0,1364 gr. Substanz gaben 0,3443 gr. $CO_2$
und 0,0796 gr. $H_2O$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 69,1 % C | 68,83 % |
| 6,2 % H | 6,48 % |
| 11,5 % N | |
| 13,2 % O | |
| 100,00. | |

3) Schwefelsaures Para-amidomethyldiphenylamin

ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Aus verdünntem Alkohol erhält man es bei Gegenwart von

wenig überschüssiger Schwefelsäure in schönen oft baumartig verzweigten Nadeln, die sich aber an Licht und Luft leicht dunkel färben. Die Schwefelsäurebestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3000 gr. Substanz gab 0,1420 gr. Ba $SO_4$
entspricht 0,0597 gr. $H_2$ $SO_4$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_6H_5 . N . CH_3 . C_6H_4NH_2)_2$ $H_2SO_4$ | |
| 19,84 % | 19,9 %. |

Salzsaures Para-amidomethyldiphenylamin

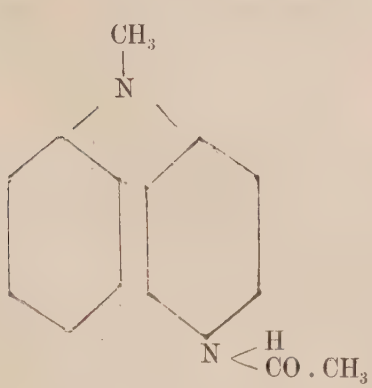
wird erhalten durch Versetzen der trocknen ätherischen Lösung der Base mit trockener alkoholischer Salzsäure. Das so erhaltene weisse Salz, das sich an der Luft rasch dunkel färbt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und hygroskopisch. Dagegen löst sich die freie Base des Amidokörpers nur sehr schwer direkt in wässriger Salzsäure.

### Einwirkung von salpetriger Säure.

Wirkt man auf in Wasser gelöstes oder auch nur suspendirtes Salz des Para-amidomethyldiphenylamins mit salpetriger Säure unter guter Abkühlung ein, so entsteht zunächst ein Diazokörper, dessen Existenz sich durch das Auftreten prächtiger rother Farbstoffe beim Versetzen mit alkalischer Resorcin- oder Naphtollösung verräth. Wirkt man aber mit überschüssiger salpetriger Säure ein, so tritt beim nachherigen Kochen der charakteristische Geruch des Chinons auf, und dies bestätigt von neuem die Ansicht, dass die $NH_2$- resp. N-Ogruppe zum Stickstoff der ursprünglichen Amidogruppe in der Parastellung sich befindet.

Beim kräftigen Reduziren (Zinkstaub und Salzsäure) des Diazokörpers bildete sich wieder Methyldiphenylamin.

**Acetoparaamidomethyldiphenylamin.**




Wenn man Amidomethyldiphenylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrit längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt hat, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Dasselbe erhält man auch, wenn man statt Essigsäureanhydrit Acetylchlorid verwendet. Der gebildete Acetokörper wird, noch heiss, in Wasser gegossen, das abgeschiedene Produkt abfiltrirt, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und krystallisiren lassen. Man erhält Blättchen von silberweissem glänzenden Aussehen, ganz ähnlich dem Acetanilid. Das Acetoparaamidomethyldiphenylamin schmilzt bei 163°, ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigsäureanhydrit, Benzol leicht löslich, in heissem Wasser etwas leichter als in kaltem.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1562 gr. Substanz gaben 0,4306 gr. $CO_2$
und 0,0960 gr. $H_2O$

0,0875 gr. Substanz gab 9,0 ccm Stickstoff
bei 749 mm und 14° C.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 75,00 % C | 75,15 % |
| 6,67 % H | 6,8 % |
| 11,66 % N | 11,88 % |
| 6,67 % O | |
| 100,00. | |

**Natriumaceto-p-amidomethyldiphenylamin und Monomethyl-p-amidomethyl-diphenylamin.**

Acetoamidomethyldiphenylamin wurde in Toluol gelöst und die reichlich berechnete Menge metallisches Natrium zugegeben und solange am Rückflusskühler bis zum Sieden des Toluols erhitzt, bis fast alles Natrium sich gelöst hat. Nach $^1/_2$ h. ist dies geschehen und die gebildete Natriumacetoverbindung hat sich als schwach gelb gefärbte schwammige Masse, die jedoch bald dunkel wird, abgeschieden. Sie lässt sich aus Aether umkrystallisiren.

1 Molekül dieser Natriumverbindung wurde mit 1 Molekül Jodmethyl am Rückflusskühler erhitzt und dann durch 6stündiges Kochen mit alkoholischer Natronlauge die Acetylgruppe abgespalten. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, diese Lösung getrocknet und im Vacuum fractionirt. Bei mehr als 350° geht ein dickes hellbraunes Oel über, das nach eintägigem Stehen estarrt, zu kleinen Krystallen, die schon bei 20° wieder schmelzen.

Dasselbe Produkt wurde auch erhalten beim Erhitzen von 2 gr. Amidomethyldiphenylamin mit 1,5 gr. Jodmethyl im Rohr auf 100—110°.

Die kleinen leicht schmelzbaren Krystalle waren von der ihnen anhaftenden Schmiere schwer zu trennen, und da ich auch diese Base nur in sehr kleinen Mengen erhielt, versuchte ich zur Analyse ein Platindoppelsalz zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch, dass die Base sowohl durch Platinchlorid, als auch durch Eisenchlorid zu einer

amorphen dunkelgrünen Masse von unbestimmter Zusammensetzung oxydirt wird.

Ich habe nicht versucht, ein Dimethyl-para-amidomethyldiphenylamin darzustellen.

### Condensationsprodukte.

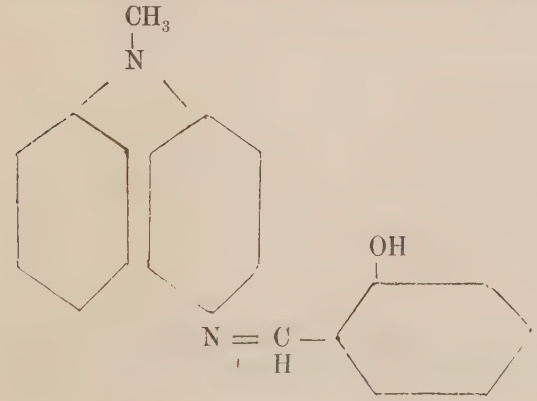
### Mit Benzaldehyd.

Wohl condensirt sich Benzaldehyd mit dem Paraamidomethyldiphenylamin, jedoch gelang es mir nicht, das Produkt in Krystallen zu erhalten Ich reduzirte es daher in alkoholischer Lösung mit Natrium (O. Fischer, Ber. 19 748), goss in Wasser, extrahirte mit Aether, trocknete diese Lösung mit Aetzkali und fractionirte im Vacuum. Bei 330° nimmt man das Thermometer weg, und bald darauf geht ein ungemein schwer flüssiges Oel von brauner Farbe über, das jedoch selbst im Kältegemisch nicht erstarrte. Es ist vermuthlich das Benzylparaamidomethyldiphenylamin, welches aus Aether ein in Wasser und Alkohol ungemein leicht lösliches HCl-Salz lieferte, welches ich nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Bessere Resultate als mit Benzaldehyd erhielt ich mit substituirten Aldehyden.

### Mit Salicylaldehyd.

**Orthooxybenziliden-p-amidomethyldiphenylamin.**



2 gr. Amidomethyldiphenylamin wurden mit 1,25 gr. Salicylaldehyd in 6—8 gr. absoluten, über Kalk getrockneten Alkohol gelöst, und 1—2 h. auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei geht die Kondensation fast vollständig vor sich. Nach mehreren Tagen krystallisiren schöne goldgelbe Blättchen aus. Dieselben lösen sich leicht in Benzol, Aether, etwas weniger leicht in Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 107°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

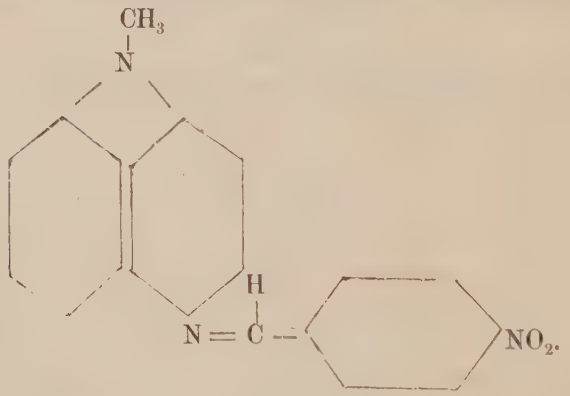
0,0835 gr. Substanz gaben 0,2428 gr. $CO_2$
und 0,0488 gr. $H_2O$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 79,5 % C | 79,2 % |
| 6,0 % H | 6,4 %. |

Beim Erhitzen mit verdünnter Säure tritt der Geruch des Salicylaldehyds auf — das Orthooxybenzilidenparaamidomethyldiphenylamin zerfällt wieder unter Wasseraufnahme in seine Componenten.

**Mit Paranitrobenzaldehyd.**

**P-nitrobenziliden-p-amidomethyldiphenylamin.**




2 gr. Paraamidomethyldiphenylamin und 1,5 gr. Paranitrobenzaldehyd, zusammen in 6—8 gr. abs. Alkohol

gelöst, condensiren sich auf dem Wasserbade in 1—2 h. Dabei färbt sich die Lösung hochroth. Das Produkt krystallisirt nach mehrtägigem Stehen in hübschen rothen Krystallen, kleinen Prismen mit violettblauem Schimmer, aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

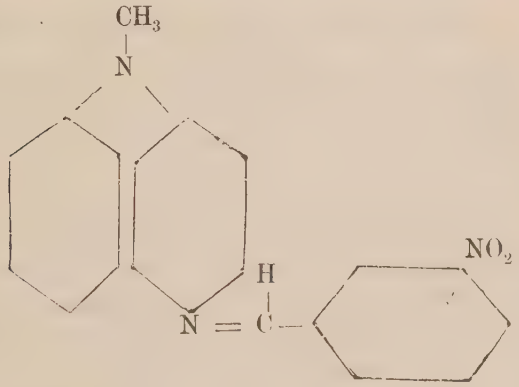
Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,1102 gr. Substanz gab 0,2915 gr. $CO_2$
und 0,0522 gr. $H_2O$
0,1415 gr. Substanz gab 18,2 cc Stickstoff
bei 730 mm und 23°.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 72,5 % C | 72,14 % |
| 5,13 % H | 5,27 % |
| 12,7 % N | 13,1 % |
| 9,6 % O | |
| 100,0. | |

**Mit Metanitrobenzaldehyd.**

**Metanitrobenziliden-p-amidomethyldiphenylamin.**




Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad von 2 gr. Amidomethyldiphenylamin mit 1,5 gr. Meta-

nitrobenzaldehyd in abs. alkoholischer Lösung ist die Condensation vor sich gegangen. Man dampft allen vorher zugesetzten Alkohol ab und bekommt das Oel zur Krystallisation durch Zusatz von wenig Benzol und Ligroïn und Reiben mit dem Glasstabe. Es bildet kleine goldgelbe Blättchen, die bei 101,5° schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,1920 gr. Substanz gab 0,5085 gr. $CO_2$
und 0,0940 gr. $H_2O$
0,1655 gr. Substanz gab 19 ccm Stickstoff
bei 746 mm und 18°.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 72,5 % C | 72,2 % |
| 5,13 % H | 5,4 % |
| 12,7 % N | 12,9 % |
| 9,6 % O | |
| 100,0. | |

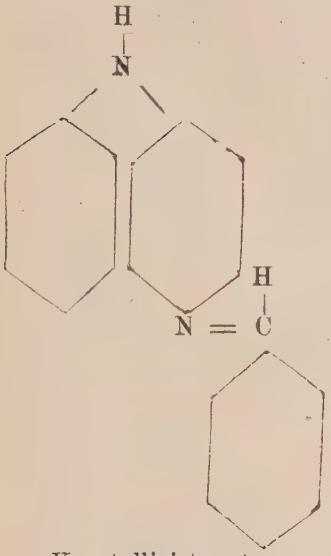
## II.

### Derivate des Aethyldiphenylamins.

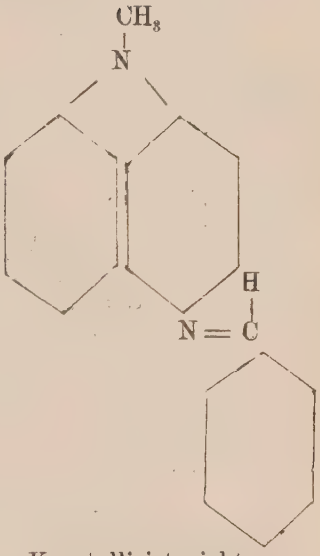
Ehe ich zur Beschreibung der Derivate des Aethyldiphenylamins übergehe, muss ich zur Charakterisirung derselben einige kleine Verschiedenheiten dem Methyldiphenylamin gegenüber hier kurz erwähnen.

Die bisher beschriebenen Verbindungen bereiteten mir beim Krystallisiren weniger Schwierigkeiten, als die Derivate des Aethyldiphenylamins. Inzwischen sind auch fast alle nämlichen Verbindungen vom Para-amidodiphenylamin von O. Fischer und K. Heucke dargestellt worden, welche, wie mir durch Privatmittheilung von Herrn K. Heucke bekannt geworden ist, ohne besondere Schwierigkeiten gut krystallisiren.

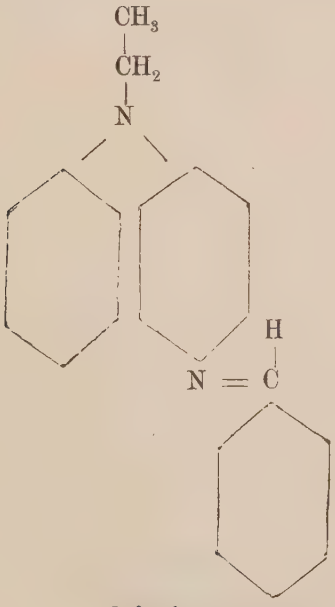
Ich gebe hievon eine Uebersicht:



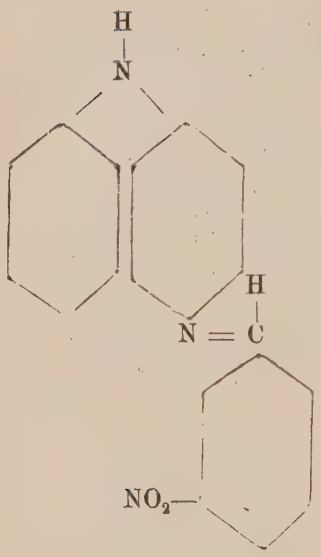
Krystallisirt gut.



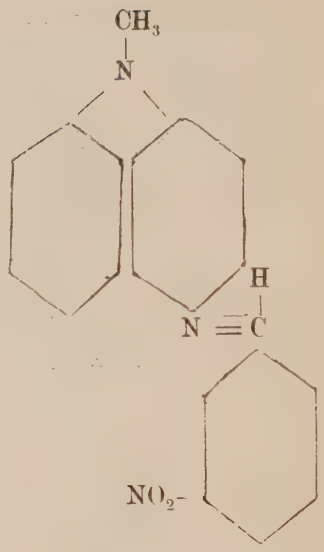
Krystallisirt nicht.



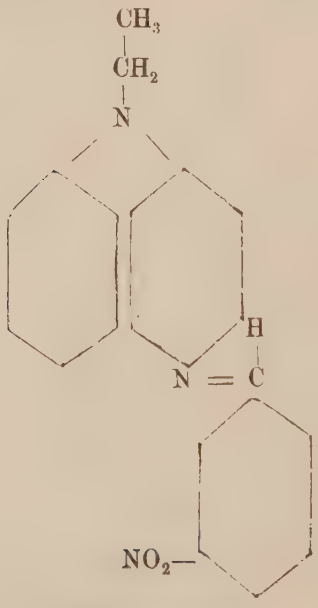
Schmiere.




Krystallisirt leicht.




Krystallisirt.




Krystallisirt schwer.

Es scheint demnach, als ob die Fähigkeit zu krystallisiren mit der Zunahme des Molekulargewichtes, soweit dies durch Ersetzen des letzten freien Wasserstoffes der ursprünglich vorhandenen Amidogruppe geschieht, abnimmt.

Ich verwendete in allen Fällen durch Fractioniren gereinigtes Methyl- und Aethyldiphenylamin, also annähernd gleich reine oder gleich unreine Ausgangsmaterialien. Dennoch zeigte sich, dass beim Methyldiphenylamin Verharzungen in geringerem Grade vorkamen als beim Aethyldiphenylamin. So liess sich mit Zink und Schwefelsäure das Nitrosomethyldiphenylamin unter ganz mässiger Verharzung reduziren, wohingegen bei der Reduktion des Nitrosoaethyldiphenylamins mit Zink und Säure meist Harz entstand.

### Paranitrosoaethyldiphenylamin.

Zur Darstellung des Nitrosoaethyldiphenylamins wurden 20 gr. Aethyldiphenylamin in 200 bis 250 gr. Alkohol gelöst, und 12 gr. Amylnitrit zugegeben. Nun wurden unter Abkühlung 15—20 gr. conc. Salzsäure, die vorher mit Alkohol verdünnt worden war, nach und nach zugesetzt, und bei Kellertemperatur 1—2 Tage stehen gelassen. Die Lösung färbt sich zuerst rothbraun und geht nach und nach in grün über; wenn dies geschehen ist, ist die Reaktion beendet.

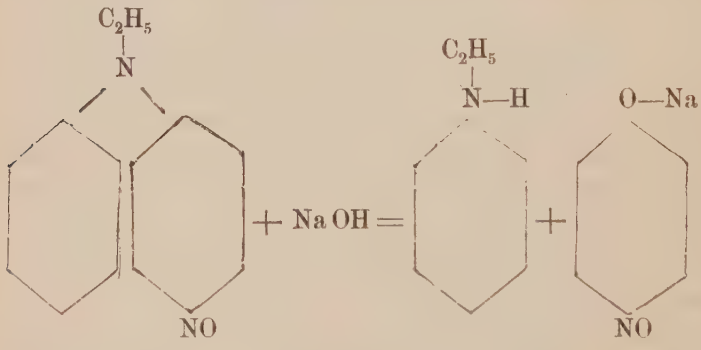
Zur Gewinnung der Base wurde ganz wie beim Methylnitrosodiphenylamin verfahren. Man giesst in Wasser, macht die Base vollends mit Ammoniak frei, extrahirt mit Aether und lässt diese Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation stehen. Auch hier erhielt ich, wie beim Nitrosomethyldiphenylamin, so gut wie keine Resultate.

Die Base zeigt einen schönen dunkelvioletten Reflex: sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, weniger in

Ligroin. Das Aethylparanitrosodiphenylamin bildet grüne Salze, die mit Wasser zerlegt werden.

### Spaltungsprodukte.

Das Nitrosoaethyldiphenylamin wurde mit wässriger Natronlauge gekocht, wobei seine grüne Farbe sehr bald verschwand. Es wurde Wasserdampf eingeleitet, und im Destillat Monoaethyldiphenylamin gefunden. Der Destillationsrückstand wurde bis zur schwach saueren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und daraus das Nitrosophenol mit Aether extrahirt. Letzteres giebt sich leicht zu erkennen durch die rothe Farbe seiner Natriumverbindung und durch die grüne Farbe der wässrigen oder ätherischen Lösung. Die Spaltung ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:




### Bildung von Azophenin.

Diese von Kimich entdeckte und von O. Fischer und E. Hepp (B. 20. 2479) näher untersuchte Substanz, die ich schon mit dem Nitrosomethyldiphenylamin erhielt, entsteht auch aus dem Aethylderivat.

1 gr. Aethylnitrosodiphenylamin (conc. Lösung), 1 gr. trocknes salzsaures Anilin und 5 gr. Anilin wurden 4 h. lang auf dem Wasserbade auf 40—50° erwärmt; aus der

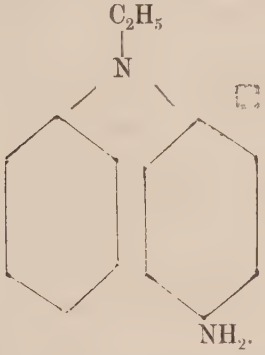
Masse wurde dann mit Wasserdampf das Anilin vertrieben und hierauf mit verd. Alkohol der blaue Farbstoff ausgelaugt. Der Rückstand wurde in heissem Xylol gelöst, die Lösung noch heiss filtrirt, und das Filtrat krystallisiren gelassen. Nach längerem Stehen zeigen sich kleine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 238—239°.

Es ist also auch die hier erhaltene Substanz identisch mit der aus Nitrosomethyldiphenylamin und der von O. Fischer und E. Hepp (Schmelzpunkt 240°) erhaltenen.

Die Ausbeute ist eine sehr schlechte: von 2 gr. Nitrosobase erhielt ich kaum 0,1 gr. Azophenin.

**Reduktionsprodukt.**

**Para-amidoaethyldiphenylamin.**




Die Gewinnung dieses Körpers gleicht im wesentlichen der des Paraamidomethyldiphenylamins, wenngleich der Prozess nicht in allen Fällen mit derselben Genauigkeit verläuft. So fand ich, dass die Reduktion des Paranitrosoaethyldiphenylamins mit Zinkstaub in saurer Lösung sehr wenig empfehlenswerth erscheint, da sich ein ganz beträchtlicher Theil dabei verharzt.

1) Reduktion mit Schwefelammonium.

In die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers wurde bei guter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet, und hierauf,

bis sich die Masse nicht weiter entfärbte, Schwefelwasserstoff. Der grösste Theil des Alkohols wurde nun abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Diese Lösung wird mit calcinirten kohlensaurem Kali getrocknet und fractionirt.

2) Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak.

Am weitaus glattesten verläuft die Reduktion des Para-nitrosoaethyldiphenylamins bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak.

Es wurde in die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers unter Abkühlung mit Eis überschüssiges Ammoniak eingeleitet und dann unter öfterem Umschütteln nach und nach Zinkstaub zugesetzt, bis die Farbe vom anfänglichen Grün durch Violett ins Braun übergegangen war. Man filtrirt, dampft einen Theil des alkoholischen Ammoniaks ab, giesst die rückständige Lösung in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Diese Lösung trocknet man mit calcinirten kohlensaurem Kali und fractionirt dann im Vacuum.

3) Eine weitere Darstellungsweise des Para-amidoaethyldiphenylamins besteht darin, dass das Aethyldiphenylamin in einen Amidoazokörper verwandelt wird, dessen N-N-Gruppe sich bei Reduktion in zwei Amidogruppen spaltet, wobei eine dieser Amidogruppen am Aethyldiphenylamin gebunden bleibt. Es bestätigte sich auch die Vermuthung, dass sich die Azogruppe in die Parastellung im Aethyldiphenylamin begeben würde, dass mithin bei der Spaltung das gewünschte Paraamidoaethyldiphenylamin entsteht,

Es wurden 10,5 gr. Sulfanilsäure mit Natronlauge bis zur schwach basischen Reaktion neutralisirt, dann 4,2 gr. Natriumnitrit zugesetzt und diese gut gekühlte Lösung in eine verdünnte Schwefelsäure (3,5 gr. engl. Schwefelsäure in 35 ccm Wasser) gegossen. Die so ge-

bildete Diazobenzolsulfosäure wurde dann in eine gekühlte alkoholische Lösung von 12 gr. Aethyldiphenylamin gegossen und einige Zeit stehen gelassen. Der Alkohol wurde abgedampft und der Farbstoff ausgesalzen.

Man erhält so die Aethylverbindung des Tropäolins OO (Orange IV), die Aethyldiphenylaminazobenzolsufosäure:

$$C_6H_4(HSO_3).N=N.C_6H_4.N.(C_2H_5).C_6H_5.$$

Die Alkalisalze dieser Säure färben Wolle schmutzig gelb. Die freie Säure hat eine intensiv bläulichrothe Farbe und erscheint ebenfalls als Indicator für die Alkalimetrie sehr geeignet.

Zur Reduktion wurden 10 gr. Farbstoff in 200 gr. heissem Wasser gelöst, und entweder mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Ammoniak unter Umschütteln erwärmt. Im ersteren Falle wird noch nach der Entfärbung mit Natronlauge übersättigt und dann mit Aether das gebildete Para-amidoaethyldiphenylamin ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und fractionirt.

Das so erhaltene Oel giebt mit Essigsäureanhydrit denselben Acetokörper und dieselben Condensationsprodukte mit substituirten Benzaldehyden, wie das aus dem Nitrosoaethyldiphenylamin erhaltene Amidoaethyldiphenylamin.

Das Paraamidoaethyldiphenylamin geht selbst im Vacuum bei etwa 360° über, sodass man stets das Thermometer entfernen muss.

Es gleicht im wesentlichen dem Paraamidomethyldiphenylamin, ist dickflüssig und besitzt denselben charakteristischen Geruch. An Licht und Luft färbt es sich bald ganz schwarz; in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Essigsäureanhydrit löst es sich leicht auf. Es erstarrt selbst bei —15° nicht.

Zur Analyse war ich wieder gezwungen den wohlkrystallisirten Acetokörper zu benützen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1092 gr. Substanz gab 0,3018 gr. $CO_2$
und 0,0722 gr. $H_2O$
0,1522 gr. Substanz gab 15,5 ccm Stickstoff
bei 17,5° und 747 mm.

| Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|
| 75,6 % | C | 75,4 % |
| 7,1 % | H | 7,32 % |
| 11,02 % | N | 11,5 % |
| 6,28 % | O | |
| 100,00 | | |

Die basischen Eigenschaften des Paraamidoaethyldiphenylamins sind sehr schwach, die Salze werden schon durch die Feuchtigkeit der Luft sofort zerlegt.

Salzsaures Paraamidoaethyldiphenylamin. Beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine absolut trockne ätherische Lösung der Base erhält man einen schwach gefärbten krystallinischen Niederschlag, der sich bei Gegenwart der geringsten Menge Wasser in Schmiere verwandelt. Letzteres geschieht auch schon, wenn man das Salz abzufiltriren versucht: die atmosphärische Feuchtigkeit zerlegt das Salz. Versucht man es in Wasser zu lösen, so scheidet sich die Base augenblicklich als Oel ab.

Oxalsaures P-amidoaethyldiphenylamin zeigt ähnliche Eigenschaften wie das salzsaure Salz. Man erhält es durch Versetzen einer trocknen ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure. Der erhaltene Niederschlag ist kaum noch krystallinisch zu nennen. An der Luft wird er sofort zur Schmiere.

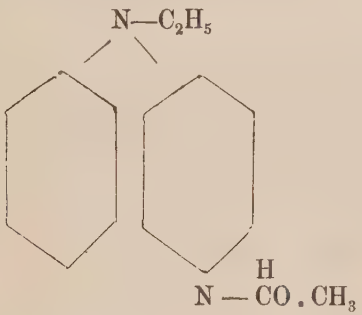
Schwefelsaures P-amidoaethyldiphenylamin scheint blos in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure zu existiren. Beim Eingiessen in Wasser wird es sofort zerlegt.

**Einwirkung von salpetriger Säure.**

Wirkt man auf in verdünntem Alkohol gelöstes schwefelsaures Salz des Para-amidoaethyldiphenylamins mit salpetriger Säure unter guter Abkühlung ein, so entsteht zunächst ein Diazokörper, der sich leicht zu erkennen giebt durch das Auftreten schöner rother Farbstoffe beim Versetzen mit alkalischer Resorcin- oder Naphtollösung.

Wirkt man mit überschüssiger salpetriger Säure ein, so entsteht beim nachherigen Kochen Chinon, — ein neuer Beweis, dass die N = O- resp. $NH_2$-Gruppe sich zur ursprünglich vorhandenen Amidogruppe in der Parastellung befindet.

**Aceto-p-amidoaethyldiphenylamin.**




Beim Erhitzen von 1 Mol. Amidoaethyldiphenylamin mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrit auf dem Wasserbade tritt in die Amidogruppe eine Acetylgruppe ein. Lässt man das Reaktionsgemisch erkalten, so erstarrt es nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Man löst die Krystalle in abs. Alkohol, kocht mit Thierkohle, filtrirt und lässt krystallisiren. Dieselbe Substanz wurde auch erhalten, wenn man Paraamidoaethyldiphenylamin mit Acetylchlorid zusammenbringt. Das Aceto-p-amidoaethyldiphenylamin bildet silberweiss glänzende Blättchen, die

bei 155—156° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Essigsäureanhydrit ist es leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1092 gr. Substanz gaben 0,3018 gr. $CO_2$
und 0,0722 gr. $H_2O$

0,1522 gr. Substanz gaben 15,5 ccm Stickstoff
bei 17,5° und 747 mm

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 75,6 % C | 75,4 % |
| 7,1 % H | 7,32 % |
| 11,02 % N | 11,5 % |
| 6,28 % O | |
| 100,00 | |

Das Acetoamidoaethyldiphenylamin giebt, in Toluol gelöst, beim Kochen mit Natrium ein Natriumacetoamidoaethyldiphenylamin, welches beim Erwärmen mit Jodmethyl und nachherigem Verseifen ein über 360° siedendes Monomethyl-p-amidoaethyldiphenylamin liefert, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Mit Platinchlorid und Eisenchlorid giebt es keine Doppelsalze, sondern wird von denselben zu einer dunkelgrünen amorphen schwer löslichen Substanz oxydirt.

### Condensationsprodukte.

Die Produkte der Einwirkung von Paraamidoaethyldiphenylamin auf Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Metanitrobenzaldehyd und Cuminol gelang es nicht, im krystallisirten Zustande zu erhalten.

### Mit Paranitrobenzaldehyd.

#### Paranitrobenzilidenparaamidoaethyldiphenylamin.

Diese Substanz erhielt ich, indem ich 2,1 gr. Amidoaethyldiphenylamin mit 1,5 gr. Paranitrobenzaldehyd bei Gegenwart von ganz absolutem Alkohol auf dem Wasserbade 1 h. lang erhitzte. Es krystallisirt stets sehr

schwierig, bildet dann schöne rothe Prismen, oder Blättchen mit einem violettblauen Schimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 104°.

Elementaranalyse:

0,1268 gr. Substanz gaben 0,3388 gr. $CO_2$
und 0,0648 gr. $H_2O$.

Stickstoffbestimmung:

0,1385 gr. Substanz gaben 15,2 ccm. Stickstoff bei 16° und 746,5 mm

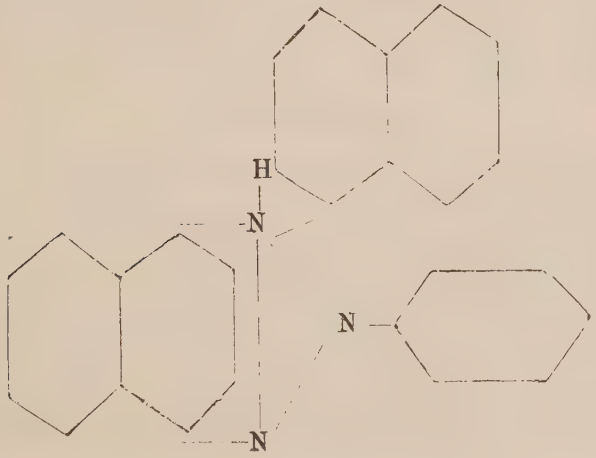
| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 73,04 % C | 72,9 % |
| 5,50 % H | 5,68 % |
| 12,20 % N | 12,48 % |
| 9,26 % O | |
| 100,00 | |

III.

## Derivate des α-Dinaphtylamins.

### Condensation des Paranitroso- -Dinaphtylamins mit Anilin.

Die Condensation dieses Nitrosokörpers mit Anilin lässt vielleicht eine Substanz von folgender Constitution erwarten:



nach einem Vorgang, wie ihn O. Fischer und E. Hepp (Ber. 20. 2482) bereits erhalten haben.

Es ergab sich jedoch ein anderes Resultat; es wurden zwei Körper neben einander erhalten, ein rother und ein violetter Farbstoff, von welchen keinem die obige Formel zukommt.

### Verfahren.

Es wurden 67 gr. salzsaures Nitrosodinaphtylamin mit 28 gr. Anilin in einer Porzellanschale mit einander verrieben. Es fand sofort eine Einwirkung statt. Unter öfterem Umrühren wurde noch 2—3 h. auf 100° erhitzt.

Hierauf wurde durch Kochen mit Wasser das nicht in Reaktion getretene Anilin verjagt oder auch mit verdünnter heisser Salzsäure ausgelaugt.

Nach dem Erkalten pulvert man den spröden Rückstand und laugt ihn mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, wobei der violette wie der rothe Farbstoff in Lösung gehen. Zu deren Trennung verfährt man auf folgende Weise.

Man giesst diese alkoholische Lösung in Wasser, sodass die darin unlöslichen Farbstoffe fein vertheilt sich abscheiden. Man schüttelt nun mit Benzol aus, wobei der rothe Farbstoff in Lösung geht, während der violette im Wasser suspendirt bleibt.

### Violetter Farbstoff.

Man filtrirt den Farbstoff aus der wässrigen Suspension ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um: man erhält ihn so nach mehrfachem Umkrystallisiren als das reine salzsaure Salz.

Die freie Base erhält man nach dem Versetzen obiger alkoholischer Lösung mit Natronlauge, Ausfällen mit Wasser und nachherigem öfteren Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt ist bei dem dunkelvioletten

Aussehen der Substanz schwer festzustellen, er liegt aber zwischen 235–240.

Die Analysen ergaben folgendes:

Stickstoffbestimmung vom salzsauren Farbstoff.

0,1500 gr. gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 21° und 735 mm
d. i. = 7,6 % N.

Stickstoffbestimmung der Base:

0,1612 gr. gaben 12,0 ccm bei 21° und 740 mm
d. i. = 8,25 % N.

Elementaranalyse der Base:

0,1238 gr. Substanz gaben 0,3912 $CO_2$
und 0,0688 $H_2O$
d. i. 86,2 % C
6,15 % H.

Ich wage nicht, aus diesen Resultaten einen Schluss auf die Formel zu ziehen.

### Rother Farbstoff.

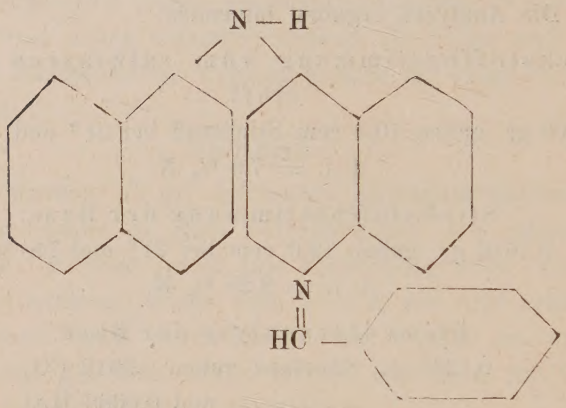
Die Benzollösung, in der dieser Farbstoff erhalten wurde, wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann das meiste Benzol abdestillirt. Man krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn und erhält Krystalle, die bei 147° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Verbrennung explodirte dieser Körper jedesmal sehr heftig. Man erhält ihn nur in sehr beschränkten Mengen; es ist mir daher nicht möglich, über seine Zusammensetzung Aufschluss geben zu können. Möglicherweise ist es ein Diazoamidokörper, der sich nach einem ähnlichen Vorgang gebildet hat, wie das Diphenylamidodiazobenzol:

$(C_6H_5)_2 N . NO + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2 N . N : N . C_6H_5 + H_2O.$

**Condensationsprodukt des P-Amido-α-dinaphtylamins mit Benzaldehyd.**

**Benzyliden-p-amido-α-dinaphtylamin**




Ich liess auf 3 gr. Amido-α-dinaphtylamin 1,2 gr. Benzaldehyd etwa 1 h. lang bei Wasserbadtemperatur einwirken. Etwas absoluter Alkohol begünstigt die Reaktion. Beim Erkalten krystallisirt das Benzyliden-paraamidodinaphtylamin in glänzenden fast quadratischen hochgelben beinahe braunen Blättchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Die Analyse dieser schwerverbrennlichen Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1652 gr. Substanz gaben 0,5105 gr. $CO_2$
und 0,0819 gr. $H_2O$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| 87,1 % C | 86,9 % |
| 5,37 % H | 5,51 %. |
| 7,53 % N | |

In Aether und Benzol ist es leicht, in Alkohol weniger leicht löslich. Aus letzterem lässt es sich daher am besten umkrystallisiren.

Zum Schluss sei noch eine kurze Uebersicht über die in vorstehender Arbeit näher beschriebenen Substanzen gegeben:

P-Nitrosomethyldiphenylamin,
P-Amidomethyldiphenylamin,
Aceto-p-amidomethyldiphenylamin,
Methyl-p-Amidomethyldiphenylamin,
O-Oxybenziliden-p-amidomethyldiphenylamin,
P-Nitrobenziliden-p-amidomethyldiphenylamin,
M-Nitrobenziliden-p-amidomethyldiphenylamin,
P-Nitrosoaethyldiphenylamin,
P-Amidoaethyldiphenylamin,
Aceto-p-amidoaethyldiphenylamin,
P-Nitrobenziliden-p-amidoaethyldiphenylamin,
Violetter Farbstoff,
Rother Farbstoff,
Benziliden-p-amido-$\alpha$-dinaphtylamin.